

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 / 0 0 3 4 5 2



REC'D 23 APR 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

PRIORITY DOCUMENT

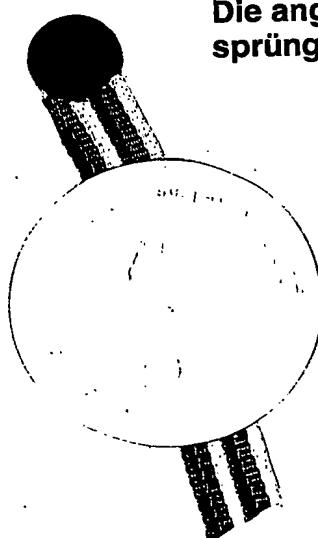
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 103 15 349.7
Anmeldetag: 03. April 2003
Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen
mit hohen Molekulargewichten in einem
Gasphasenwirbelschichtreaktor in Gegenwart
einer Organoübergangsmetallverbindung
IPC: C 08 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer



Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit hohen Molekulargewichten in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor in Gegenwart einer Organoübergangsmetallverbindung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit hohen Molekulargewichten in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor in Gegenwart eines Katalysators enthaltend eine Organoübergangsmetallverbindung, wobei die hergestellten Polyolefine eine Schmelze-Masse-Fließrate nach ISO 1133 bei 2,16 kg und 190°C von weniger als 4 g/10 min

10 aufweisen.

Gasphasenpolymerisationsverfahren stellen wirtschaftliche Verfahren zur Polymerisation von C₂–C₈–Olefinen dar. Derartige Gasphasenpolymerisationsverfahren können insbesondere als Gasphasenwirbelschichtverfahren ausgeführt werden, bei der die Polymerpartikel durch einen geeigneten Gasstrom in der Schwebewirbelschicht gehalten werden. Verfahren dieser Art werden 15 beispielsweise in EP-A-0 475 603, EP-A-0 089 691 und EP-A-0 571 826 beschrieben.

Während des Betriebs des Polymerisationsreaktors können Feinteilchen durch das Gas aus dem Reaktor ausgetragen werden oder zurück in das Wirbelbett fallen. Feinteilchen neigen jedoch 20 auch dazu, sich an der Innenwand des Reaktors, insbesondere in der Beruhigungszone, dem sogenannten Freeboard, festzusetzen und anzureichern. Es können sich Beläge bilden, die sich bei einer größeren Dicke ablösen und beispielsweise die Polymeraustragsvorrichtung oder den Verteilerboden verstopfen können, während kleinere Agglomerate mit dem Produkt aus dem Reaktor ausgetragen werden und dessen Qualität beeinträchtigen.

25

Zur Durchführung der Polymerisationsreaktion wird ein Katalysator und ggf. ein Cokatalysator eingesetzt. Während beim Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Chromkatalysatoren die Herstellung von Polyolefinen auch mit höherem Molekulargewicht und damit Schmelze-Masse-Fließraten (MFR) nach DIN EN ISO 1133 bei 2,16 kg und 190 °C von unter 4 g/10 min 30 verfahrenstechnisch unproblematisch ist, bereitet die Bildung von Feinteilchen insbesondere beim Anfahren des Reaktors mit Katalysatoren, die Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere Metallocenkatalysatoren enthalten, größere Probleme. Viele dieser Katalysatoren, insbesondere Bis-(1-methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid basierte Metallocenkatalysatoren, neigen dazu, beim Anfahren des Reaktors Feinteilchen zu bilden, die sich in der Beruhigungszone anreichern, Beläge und Brocken bilden und den Anfahrprozess so 35 weit behindern können, dass dieser abgebrochen werden muss.

Zur Verbesserung des Anfahrverhaltens und Betriebs von Gasphasenwirbelschichtreaktoren wurden allgemein bisher verschiedene Ansätze beschrieben. So werden in der WO 99/03901 und

EP 692 500 A1 Schallwellen eingesetzt, um das Anhaften von Partikeln, insbesondere bei geringen Wirbelbettböhen im Reaktor zu vermindern.

In der WO 99/00430 wird der vom Reaktor abgezogene Gasstrom in zwei Teile geteilt, wobei der 5 eine Teil in einem Kondensator unter den Taupunkt des Gases gekühlt und direkt dem Reaktor in einer Menge von mindestens 10 l pro Kubikmeter Wirbelbett pro Stunde wieder zugeführt wird und der andere Teil an dem Kondensator vorbeigeführt, durch einen Wärmetauscher geleitet und dann dem Reaktor wieder zugeführt wird.

10 Alle bisherigen Ansätze sind jedoch mit relativ großem apparativem Aufwand verbunden und/oder liefern beim Betrieb eines Gasphasenwirbelschichtreaktors mit Katalysatoren auf der Basis von Organoübergangsmetallverbindungen unzureichende Ergebnisse.

Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten 15 Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem auch beim Einsatz von Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere Metallocenkatalysatoren, und Produkten mit hohem Molekulargewicht ein störungsfreier Betrieb des Reaktors, insbesondere beim Anfahren, gewährleistet ist und das einfach und kostengünstig durchzuführen ist.

20 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit einer Schmelze-Masse-Fließrate nach ISO 1133 bei 2,16 kg und 190°C von weniger als 4 g/10 min in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor unter Verwendung eines Katalysators enthaltend eine Organoübergangsmetallverbindung gelöst, indem in einer Anfahrphase für eine Übergangszeit 25 Zeit Polyolefine mit einer erhöhten Schmelze-Masse-Fließrate von über 4 g/10 min hergestellt werden.

Durch die vorübergehende Erhöhung der Schmelze-Masse-Fließrate (MFR) auf über 4 g/10 min während der Anfahrphase des Reaktors wird die Ausbildung von Feinteilchen reduziert und die 30 Bildung größerer Brocken verhindert. Der Reaktor lässt sich auf diese Art und Weise sicher anfahren und auch wenn nach der Anfahrphase die Schmelze-Masse-Fließrate wieder unter 4 g/10 min abgesenkt wird, ergibt sich ein störungsfreier und gleichmäßiger Betrieb des Reaktors.

35 Ohne auf diese Deutung beschränkt zu sein, beruht die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens wohl darauf, dass beim Anfahren des Wirbelschichtreaktors eine erhöhte Schmelze-Masse-Fließrate dazu führt, dass zum einen die Feinteilchenbildung durch eine verbesserte Cohäsion der Polymerpartikel verhindert wird, zum anderen durch die höhere Klebrigkeit der Polymerpartikel der Katalysator besser im Wirbelbett festgehalten wird und sich nicht in der Beruhigungszone ablagent.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde für das Anfahren von Gasphasenwirbelschichtreaktoren entwickelt, wie sie beispielsweise in EP-A-0 475 603, EP-A-0 089 691 und EP-A-0 571 826 im Detail beschrieben sind. Im allgemeinen handelt es sich bei dem Gasphasenwirbelschichtreaktor um ein mehr oder weniger langes Rohr, welches von im Kreis geführtem Reaktorgas durchströmt wird. Im allgemeinen wird das im Kreis geführte Reaktorgas dem unteren Ende des Gasphasenwirbelschichtreaktors zugeführt und an dessen oberen Ende wieder entnommen. Bei der Anwendung für die Polymerisation von α -Olefinen handelt es sich bei dem im Kreis geführten Reaktorgas bevorzugt um eine Mischung aus dem jeweiligen α -Olefin oder den α -Olefinen und Inertgasen wie Stickstoff und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Propan, Butan, 10 Pentan oder Hexan, gewünschtenfalls zusätzlich einem Molekulargewichtsregler wie Wasserstoff. Die Geschwindigkeit des Reaktorgases muß ausreichend hoch sein, um zum einen das im Rohr befindliche, als Polymerisationszone dienende, durchmischte Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat aufzuwirbeln und zum anderen die Polymerisationswärme wirksam abzuführen.

15 Zur Einstellung gleichbleibender Reaktionsbedingungen können die Bestandteile des Reaktorgases dem Gasphasenwirbelschichtreaktor direkt oder über das im Kreis geführte Reaktorgas zugeführt werden. Im allgemeinen erweist es sich als vorteilhaft, die C₂- bis C₈ - α -Olefine direkt in den Gasphasenwirbelschichtreaktor einzuleiten. Des Weiteren ist es für das erfindungsgemäße Verfahren von Vorteil, den Katalysator sowie die gegebenenfalls 20 mitverwendeten Cokatalysatoren direkt in das aufgewirbelte Schüttgutbett aus kleinteiligem Polymerisat einzubringen. Besonders vorteilhaft ist es, den Katalysator gemäß der EP-A-226 935 portionsweise mit einem Inertgas in den Reaktor einzudüsen.

25 Des Weiteren bestimmt die Menge des zudosierten Katalysators den Produktausstoß des Gasphasenwirbelschichtreaktors. Dessen Kapazität wird bekanntermaßen durch die Kühlkapazität des im Kreis geführten Reaktorgases begrenzt. Diese Kühlkapazität richtet sich zum einen nach dem Druck, unter dem das Reaktorgas steht bzw. bei dem die (Co)Polymerisation durchgeführt wird. Hier empfiehlt es sich im allgemeinen bei Drücken von 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 15 bis 50 bar zu arbeiten. Außerdem richtet 30 sich die Kühlkapazität nach der Temperatur, bei welcher die (Co)Polymerisation in dem Wirbelbett durchgeführt wird. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es vorteilhaft, im Dauerbetrieb bei Temperaturen von 30 bis 125°C zu arbeiten, besonders bevorzugt zwischen 75 und 118 °C, wobei für Copolymeren höherer Dichte vorzugsweise Temperaturen im oberen Teil dieses Bereichs, für Copolymeren niedrigerer Dichte vorzugsweise Temperaturen im unteren Teil dieses 35 Bereichs eingestellt werden.

Die Temperatur während des Dauerbetriebs des Reaktors liegt besonders bevorzugt in einem Bereich, der von einer oberen Umhüllenden der Gleichung I

$$T_{RH} = 170 + \frac{6d'}{0,84 - d'} \quad (I)$$

und einer unteren Umhüllenden der Gleichung II

$$T_{RN} = 173 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'} \quad (II)$$

begrenzt wird, worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

10 T_{RH} höchste Reaktionstemperatur in °C
 T_{RN} niedrigste Reaktionstemperatur in °C
 d' Betrag der Dichte d des herzustellenden Polymerisats.

15 Nach dieser Definition darf also die Reaktionstemperatur für die Herstellung eines Polymers der vorgegebener Dichte d den Wert, der durch Gleichung I definiert ist, nicht überschreiten und den Wert, der durch Gleichung II definiert ist, nicht unterschreiten, sondern muss zwischen diesen Grenzwerten liegen. Bezüglich der Einzelheiten für die Fahrweise im Dauerbetrieb sei auf die EP 571 826 B1 verwiesen, ohne dies auf die Anwendung von Ziegler-Katalysatoren zu beschränken.

20 Die Dichte d der resultierenden (Co)polymerisate und damit die vorteilhaft zu wählende Reaktortemperatur wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich durch die Verhältnisse der eingesetzten Ausgangsstoffe, insbesondere das Verhältnis von Ethylen zu C₃- bis C₈-α-Olefinen, bestimmt.

25 Neben der Temperatur hat auch der Anteil von Inertgasen wie Stickstoff oder Kohlenwasserstoffen Einfluß auf die Gefahr des Auftretens von Verklebungen und Ablagerungen. Hohe Inertgasanteile können die Ablagerungsgefahr verringern, zugleich jedoch auch durch geringe Katalysatorproduktivitäten die Raum-Zeit-Ausbeute beeinträchtigen, so daß das Verfahren unwirtschaftlich werden kann. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der 30 Inertgasanteil vorzugsweise 15 bis 75 Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgases.

Die Schmelze-Masse-Fließrate der Polymerisationsprodukte kann mit den in der Technik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Molekulargewichtsreglern. In einer 35 bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Wasserstoff als Regler für das Molekulargewicht und damit auch für die Schmelze-Masse-Fließrate verwendet. Es ist vorteilhaft, den Reaktor in der Anfahrphase zunächst mit einer Wasserstoffkonzentration anzufahren, die die Bildung eines Polymerproduktes bewirkt, dessen MFR deutlich über den gewünschten 4 g/10 min liegt. Häufig dauert es von der Dosierung des Katalysators bis zum Anspringen der 40

Polymerisationsreaktion einige Zeit. Diese Initiationszeit des Katalysators hängt im wesentlichen von Verunreinigungen im Reaktor ab und kann daher auch bei Einsatz des gleichen Katalysators von Anfahrphase zu Anfahrphase stark variieren. Während dieser Initiationszeit wird im Reaktor kein Wasserstoff verbraucht und reichert sich zunächst an. Da aber eine erhöhte

5 Wasserstoffkonzentration und damit ein weiter erhöhter MFR des primär gebildeten Polymerproduktes keine negativen Auswirkungen auf die Anfahrphase ausübt, ist es vorteilhaft, die Wasserstoffkonzentration im Reaktor beim Anfahren des Reaktors zumindest so hoch einzustellen, dass auch bei sofortigem Anspringen der Polymerisationsreaktion zunächst ein Polymerprodukt mit ausreichend hoher MFR entsteht.

10 In einer ebenfalls vorteilhaften Variante, kann die über 4 g/10 min erhöhte Schmelze-Masse-Fließrate in der Anfahrphase dadurch gewährleistet werden, dass in dieser Zeit der Ethylenpartialdruck abgesenkt wird, beispielsweise durch Absenkung des Volumenflusses an Ethylen oder durch Erniedrigung des Druckes.

15 Allgemein ist es bevorzugt, die Schmelze-Masse-Fließrate in der Anfahrphase zunächst über 4,5 g/10 min einzustellen und stetig auf den Wert unter 4 g/10 min abzusenken, bis der Dauerbetriebszustand erreicht ist. Besonders bevorzugt ist eine Erhöhung der Schmelze-Masse-Fließrate in der Anfahrphase auf einen Wert von 5 bis 50 g/10 min, am meisten bevorzugt von 5 bis 30 g/10 min.

20 Die Anfahrphase beginnt mit Anspringen der Polymerisation, d.h. mit einsetzendem Monomerverbrauch im Reaktor. Die Dauer der Anfahrphase kann je nach Reaktor, Reaktionsbedingungen, eingesetztem Katalysator etc. im Bereich von wenigen Minuten bis hin zu vielen Stunden oder sogar Tagen betragen. Die Dauer muss dabei so lang bemessen werden, dass ein sicheres Anfahren des Reaktors gewährleistet ist. Das ist im Allgemeinen solange der Fall, bis die Flüsse beim angestrebten Ausstoß stabil bzw. konstant sind. Allerdings ist es aus ökonomischen Gründen natürlich sinnvoll, die Anfahrphase, bei der ein nicht der Spezifikation entsprechendes Produkt erzeugt wird, auch so kurz wie möglich zu halten. Bevorzugt liegt die 25 Dauer der Anfahrphase im Bereich von 30 min bis 30 h, besonders bevorzugt von 1 h bis 20 h. Hierbei wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Schmelze-Masse-Fließrate in der Anfahrphase zunächst auf den vorgesehenen erhöhten Wert eingestellt und stetig auf den Wert im Dauerbetrieb abgesenkt.

30 35 Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in einer vorteilhaften Ausgestaltung weiter verbessert werden, indem zumindest vor der Anfahrphase, d.h. zumindest bis zum Anspringen der Polymerisationsreaktion, die Reaktortemperatur gegenüber der Temperatur im Dauerbetrieb um mindestens 1 °C erhöht wird. Die Temperatur muss dabei vor der Anfahrphase erhöht sein, wobei diese erhöhte Temperatur gegebenenfalls auch während der Anfahrphase aufrecht

erhalten werden kann. Bevorzugt ist es, die erhöhte Temperatur während der Anfahrphase auf den Wert für den Dauerbetrieb herunterzufahren. Dieses Herunterfahren der Temperatur wird dabei besonders bevorzugt stetig, d.h. ohne Temperatursprünge vorgenommen. Durch die Erhöhung der Temperatur wird der Anteil an Katalysator, der in der Anfahrphase den Bereich der Beruhigungszone gelangt, deutlich reduziert und das Anfahren weiter vergleichmäßig. Diese Wirkung ist vermutlich auf die durch die höhere Temperatur hervorgerufene gesteigerte Klebrigkeit der Polymerpartikel zurückzuführen, die hierdurch den Katalysator besser im Wirbelbett halten, ohne sich auf diese Deutung festzulegen.

5

10 Besonders bevorzugt ist es, die Temperatur in der Anfahrphase um mindestens 1,5 °C gegenüber dem Dauerbetrieb zu erhöhen. Die obere Grenze für die Temperaturerhöhung bildet die allgemeine verfahrenstechnische Maximaltemperatur, bis zu der ein stabiler Betrieb des Wirbelschichtreaktors gewährleistet ist und hängt stark von dem herzustellenden Polymerprodukt ab, so dass diese ggf. empirisch bestimmt werden muss. Ausgezeichnete Ergebnisse lassen sich mit einer Temperaturerhöhung von 1 bis 4 °C, insbesondere von 1,5 bis 3 °C gegenüber dem Dauerbetrieb erzielen. Die Temperatur im Dauerbetrieb wird hierbei vorteilhafterweise im durch die Gleichungen I und II festgelegten Betriebsbereich eingestellt.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Polymerisation von Olefinen und vor allem zur 20 Polymerisation von unpolaren α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen, in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor vorgesehen, wobei unter unpolare olefinische Verbindungen auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-1-Alkene, insbesondere lineare C₂-C₁₀-1-Alkene wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C₂-C₁₀-1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 25 1,4-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden.

30 Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

35 Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

Insbesondere lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Homopolymerisation oder Copolymerisation von Ethen oder Propen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C₃-C₈- α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-

Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Copolymerisation von Ethylen mit 1-Buten oder 1-Hexen. Bevorzugte Comonomere bei der Propenpolymerisation sind Ethen und/oder 1-Buten.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist für den Einsatz von Polymerisationskatalysatoren vorgesehen, die Organoübergangsmetallverbindungen (im folgenden als Katalysatorkomponente A) bezeichnet) enthalten. Weiterhin können aktivierende Verbindungen (Katalysatorkomponente C) und/oder Träger (Katalysatorkomponente B) sowie weitere Zusatz- und Hilfsstoffe Bestandteile des Polymerisationskatalysators sein.

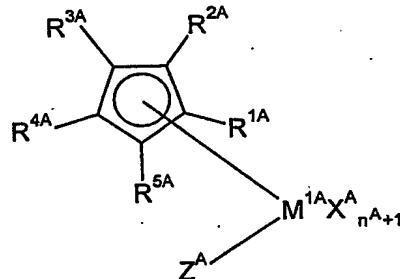
10 Als Organoübergangsmetallverbindung kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten B) und C) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um

15 Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähniger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen A) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige

20 Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

30 Geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind insbesondere solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Von den

25 Organoübergangsmetallverbindungen A) mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel (I)



35

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^{1A}

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

5 X^A

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, -OR^{6A} oder -NR^{6A}R^{7A} bedeuten oder zwei Reste X^A miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Biaryloxygruppierung stehen, wobei

10

 R^{6A} und R^{7A}

C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest ist,

15

 n^A

1, 2 oder 3 ist, wobei n^A entsprechend der Wertigkeit von M den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) ungeladen vorliegt,

20

 R^{1A} bis R^{5A}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein können, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₂₂-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, -NR^{8A}₂, -N(SiR^{8A}₃)₂, -OR^{8A}, -OSiR^{8A}₃, -SiR^{8A}₃, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A}, insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

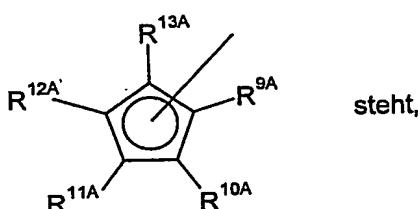
25

 R^{8A}

gleich oder verschieden C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₆-C₁₀-Aryloxy sein kann und

30

35

für X^A oder

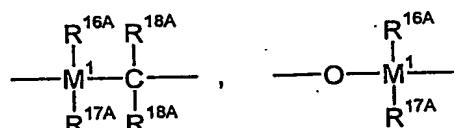
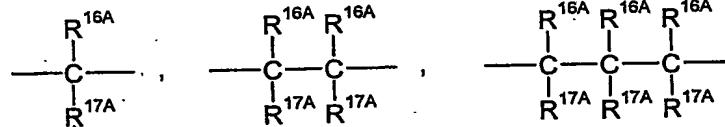
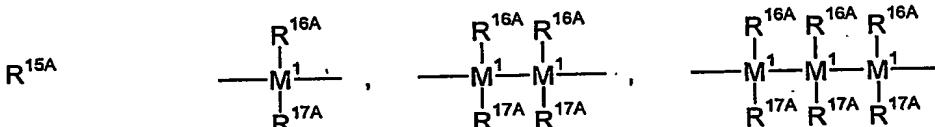
wobei die Reste

5 R^{9A} bis R^{13A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein können, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₂₂-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, -NR^{14A}₂, -N(SiR^{14A}₃)₂, -OR^{14A}, -OSiR^{14A}₃, -SiR^{14A}₃, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A}, insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

10

15 R^{14A} gleich oder verschieden C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₆-C₁₀-Aryloxy sein kann,

20 15 oder wobei die Reste R^{4A} und Z^A gemeinsam eine Gruppierung -R^{15A}_{vA}-A^A- bilden, in der



30

35 -BR^{16A}- , -(BNR^{16A}R^{17A})- , -AIR^{16A}- , -Ge- , -Sn- , -O- , -S- ,

40 -SO- , -SO₂- , -NR^{16A}- , -CO- , -PR^{16A}- oder -(POR^{16A})- ist,

wobei

45 R^{16A}, R^{17A} und R^{18A} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-

5 Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₇-C₁₅-Alkylaryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M^{2A} Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist,

10 A^A -O-, -S-, -NR^{19A}-, -PR^{19A}-, -O-R^{19A}, -NR^{19A}₂, -PR^{19A}₂

oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit

15 R^{19A} unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₈-Alkylaryl oder -Si(R^{20A})₃,

R^{20A} Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl,

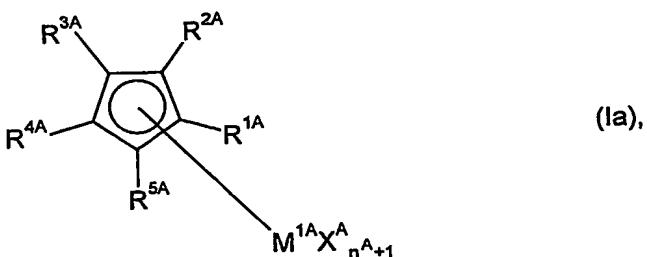
20 V^A 1 oder, falls A^A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0

oder wobei die Reste R^{4A} und R^{12A} gemeinsam eine Gruppierung -R^{15A}- bilden.

25 Bevorzugt sind die Reste X^A in der allgemeinen Formel (I) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₇-Alkyl oder Arylalkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

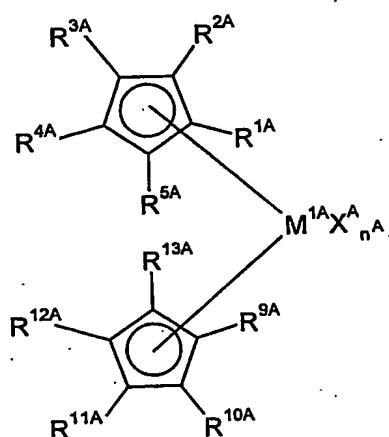
Von den Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind

30



11

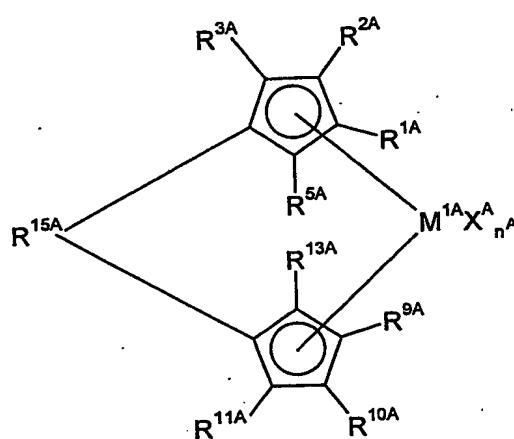
5



(lb),

10

15

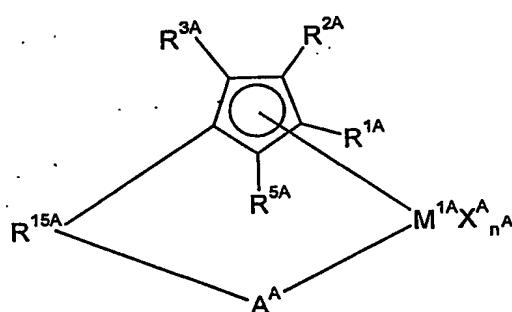


(lc) und

20

25

30



(ld)

35

bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (la) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M^{1A} Titan oder Chrom,

X^A Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

5 n^A die Zahl 1 oder 2 und

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten oder zwei benachbarte Reste R^{1A} bis R^{5A} mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten ungesättigten sechsgliedrigen Ring bilden.

10 Von den Metallocenen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M^{1A} für Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom steht,

15 X^A Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

n^A 1 oder 2, bevorzugt 2 ist oder, falls M^{1A} für Chrom steht, 0 bedeutet,

20 R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, -NR^{8A}₂, -OSiR^{8A}₃, -SiR^{8A}₃ oder -Si(R^{8A})₃ und

R^{9A} bis R^{13A} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, -NR^{8A}₂, -OSiR^{8A}₃, -SiR^{8A}₃ oder -Si(R^{8A})₃

25 oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{9A} bis R^{13A} zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein Indenyl -oder substituiertes Indenyl-System bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die

30 Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen der Formel (Ib) sind

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

35 Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

5 Von den Metallocenen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R^{1A} und R^{9A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkylgruppen stehen,

10 R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R^{3A} und R^{11A} C₁-C₄-Alkyl und

15 R^{2A} und R^{10A} Wasserstoff bedeuten

oder

zwei benachbarte Reste R^{2A} und R^{3A} sowie R^{10A} und R^{11A} gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome
20 aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

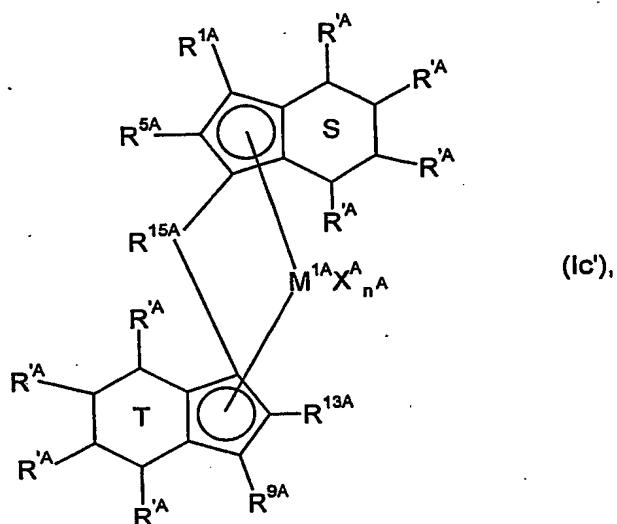
R^{15A} für $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ steht oder $-BR^{16A}-$ oder
 $-BNR^{16A}R^{17A}-$ bedeutet,

25 M^{1A} für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X^A gleich oder verschieden für Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C₇-C₁₅-Alkylaryloxy stehen.

30 Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (Ic) sind solche der Formel (Ic')

5



10

15

in der

die Reste R^{1A} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C₆-C₂₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder 20 Mesityl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl bedeuten,

R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,

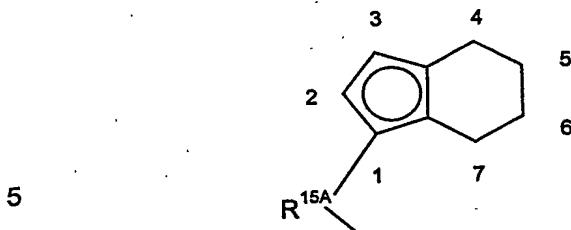
25

und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (Ic') sind bevorzugt in 30 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:

35

40



Als Komplexverbindungen (Ic') werden bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

Beispiele für besonders geeignete Metallocene (Ic) und (Ic') sind u.a.

- 15 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
20 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
25 Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,
Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
30 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
35 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

5 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[p-trifluormethylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

15 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-

20 zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,

25 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid und

Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-

30 zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-zirkoniumverbindungen.

35 Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

X^A für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

R^{15A} für $-\text{Si}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-\text{CR}^{16A}R^{17A}-\text{CR}^{16A}R^{17A}-$ und,

5 A^A für $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^{19A}-$ steht,

10 R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, bevorzugt Methyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder $-\text{Si}(R^8A)_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} Methyl sind.

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (Id), die besonders geeignet sind, die diejenigen in den

15 M^{1A} für Titan oder Chrom bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

X^A für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

20 R^{15A} für $-\text{Si}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-\text{CR}^{16A}R^{17A}-\text{CR}^{16A}R^{17A}-$ und,

A^A für $-\text{O}-R^{19A}$, $-\text{NR}^{19A}_2$, $-\text{PR}^{19A}_2$ steht,

25 R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder $-\text{Si}(R^8A)_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

30 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist.

35 Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

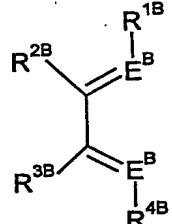
Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind Metallocene mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei in den Heterocyclen mindestens ein C-Atom

durch ein Heteroatom bevorzugt aus der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems und insbesondere durch Stickstoff oder Schwefel ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere

5 Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid und
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid.

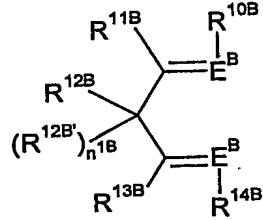
10 Erfindungsgemäß geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind auch Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (IIa) bis (IIe),

15



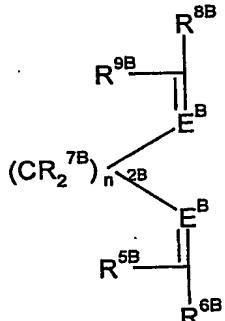
20

(IIa)



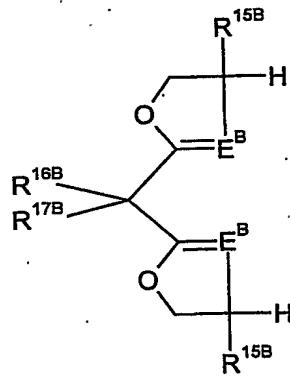
(IIc)

25

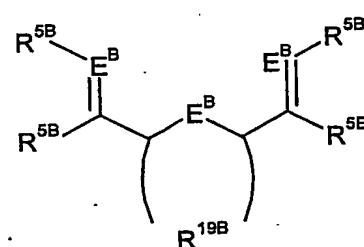


30

(IIb)



(IIId)



(IIe)

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

E^B ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^B in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

5 Die Reste R^{1B} bis R^{19B} , die innerhalb eines Ligandsystems der Formel (IIa) bis (IIe) gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

	R^{1B} und R^{4B}	unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E^B benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.
10	R^{2B} und R^{3B}	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2B} und R^{3B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,
15	R^{6B} und R^{8B}	unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
20	R^{5B} und R^{9B}	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
		wobei R^{6B} und R^{5B} bzw. R^{8B} und R^{9B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
25	R^{7B}	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei R^{7A} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
30	R^{10B} und R^{14B}	unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
35	R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B}	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B} zusammen ein Ringsystem bilden können,
	R^{15B} und R^{18B}	unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

R^{16B} und R^{17B}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

 R^{19B} 5 für einen organischen Rest, der ein 5- bis 7-gliedriges substituiertes oder unsubstituiertes, insbesondere ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches Ringsystem bildet, insbesondere zusammen mit E^B ein Pyridin-System, n^{1B} 10 für 0 oder 1, wobei für Verbindungen der Formel (IIc) für n^{1B} gleich 0 negativ geladen ist und n^{2B}

für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, bevorzugt 2 oder 3.

15 Besonders geeignete Übergangsmetallkomplexe mit Liganden der allgemeinen Formeln (IIa) bis (IId) sind beispielsweise Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt mit Liganden der Formel (IIa). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadien-palladiumdichlorid,

Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

20 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,

30 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

35 Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,

Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,

Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,

Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthenpalladiumdichlorid,

35 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthennickeldichlorid,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthenpalladiumdimethyl,

Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthennickeldimethyl,

1,1'-Dipyridylpalladiumdichlorid,

1,1'-Dipyridylnickeldichlorid,

1,1'-Dipyridylpalladiumdimethyl oder
1,1'-Dipyridylnickeldimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (IIe) sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff.

5 (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind. Als bevorzugte Komplexe mit Liganden (IIe) lassen sich 2,6-Bis(imino)pyridyl-Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt, insbesondere Fe einsetzen.

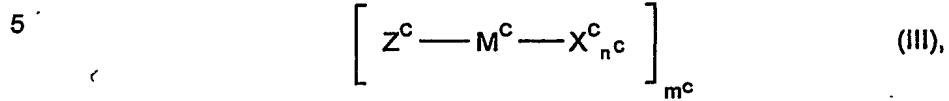
10 Als Organoübergangsmetallverbindung A) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylaminen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Organoübergangsmetallverbindungen A) einsetzen.

15 Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind außerdem substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, Molybdän oder Wolfram, wobei mindestens einer der Substituenten am 20 Cyclopentadienylring eine rigide, nicht nur ausschließlich über sp^3 hybridisierte Kohlenstoff- oder Silicium-Atome gebundene Donorfunktion trägt. Die direkteste Verknüpfung zur Donorfunktion enthält dazu mindestens ein sp oder sp^2 hybridisiertes Kohlenstoffatom, bevorzugt ein bis drei sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome. Bevorzugt enthält die direkte Verknüpfung eine ungesättigte 25 Doppelbindung, einen Aromaten oder bildet mit dem Donor ein partiell ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches System aus.

30 Der Cyclopentadienylring kann bei diesen Übergangsmetallverbindungen auch ein Heterocyclopentadienyl-Ligand sein, d.h. mindestens ein C-Atom kann auch durch ein Heteroatom aus der Gruppe 15 oder 16 ersetzt sein. In diesem Fall ist bevorzugt ein C₅-Ring-Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt. Insbesondere ist der Cyclopentadienylring mit weiteren 35 Alkylgruppen substituiert, welche auch einen fünf oder sechsgliedrigen Ring bilden können, wie z.B. Tetrahydroindenyl, Indenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl.

40 Als Donor kommen ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthaltende neutrale funktionelle Gruppen, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, partiell ungesättigte heterocyclische oder heteroaromatische Ringsysteme in Betracht.

Bevorzugt werden hierbei substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe der allgemeinen Formel (III)

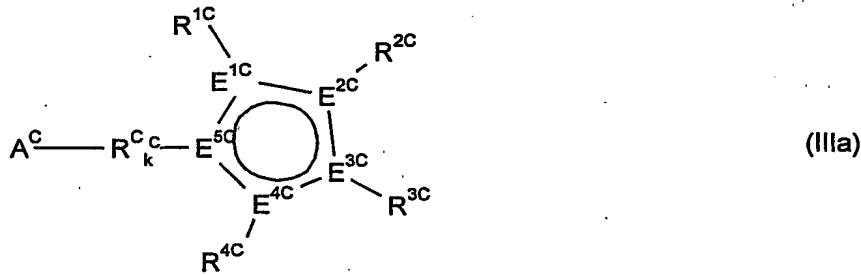


10

eingesetzt, worin

15 M^C Chrom, Molybdän oder Wolfram bedeutet und

20 Z^C durch die folgende allgemeine Formel (IIIa)



25

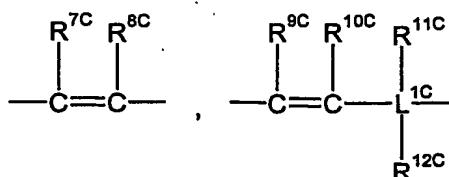
beschrieben ist, worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

30 $E^{1C} - E^{5C}$ Kohlenstoff oder, für maximal ein Atom E^{1C} bis E^{5C} , Phosphor oder Stickstoff,

A^C $-NR^{5C}R^{6C}$, $-PR^{5C}R^{6C}$, $-OR^{5C}$, $-SR^{5C}$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

35 R^C eine der folgenden Gruppen:

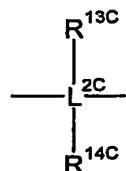
5



10

und zusätzlich, falls A^C ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch

15



wobei

20

L^{1C}, L^{2C} Silicium oder Kohlenstoff bedeutet,

25

k^C 1 oder, wenn A^{1C} ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch 0 ist,

25

X^C

unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, -NR^{15C}R^{16C}, -OR^{15C}, -SR^{15C}, -SO₃R^{15C}, -OC(O)R^{15C}, -CN, -SCN, β-Diketonat, -CO, BF₄-, PF₆- oder sperrige nichtkoordinierende Anionen bedeuten,

30

R^{1C} - R^{16C}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{17C}₃, wobei die organischen Reste R¹⁸-R^{16B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{1C}-R^{16C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

35

R^{17C}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, und je zwei geminale Reste R^{17C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

40

n^c 1, 2 oder 3 und

m^c 1, 2 oder 3 bedeuten.

5 Als Übergangsmetall M^c kommt insbesondere Chrom in Betracht.

Beispiele für OrganoÜbergangsmetallverbindungen der Formel (III) sind

1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

10 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid,

15 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-Chinolyl)benzindenylchrom(III)dichlorid,

20 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid,

25 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder

30 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

Die Herstellung funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt.

Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995),

35 500, 175-185 beschrieben.

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metalchloride mit dem Ligandionen umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A 197 10 615).

Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind außerdem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel (IV),

5



10

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

15 R^{D} $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{NR}^{\text{2D}}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{\text{2D}})$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{S}$, $(\text{R}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$, $\text{SO}_2\text{R}^{\text{1D}}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}\text{C}=\text{N}$, $\text{NR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$ oder $\text{BR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} und R^{2D} auch inerte Substituenten tragen können,

20 X^{D} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-\text{NR}^{\text{3D}}\text{R}^{\text{4D}}$, $-\text{NP}(\text{R}^{\text{3D}})_3$, $-\text{OR}^{\text{3D}}$, $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{3D}})_3$, $-\text{SO}_3\text{R}^{\text{3D}}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{\text{3D}}$, β -Diketonat, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

25 $\text{R}^{\text{1D}} - \text{R}^{\text{4D}}$ unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} bis R^{4D} auch inerte Substituenten tragen können,

30 n^{D} 1 oder 2,

35 m^{D} 1, 2 oder 3 ist, wobei m^{D} entsprechend der Wertigkeit von Cr den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (IV) ungeladen vorliegt,

L^{D} ein neutraler Donor und

40 y^{D} 0 bis 3.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähnigen macrocyclischen Liganden wie

[1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,
[1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,
[1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,
[1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und
5 [1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener
Organoübergangsmetallverbindungen eingesetzt werden.

10 Wesentliche Voraussetzung für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Eigenschaft der
Organoübergangsmetallverbindungen, Polymere mit einer Schmelze-Masse-Fließrate von unter 4
g/10 min, d.h. relativ hochmolekulare Polymere, erzeugen zu können.

Durch die Variation der Substituenten R^{1A} - R^{13A} kann Einfluss auf das Polymerisationsverhalten
15 der Organoübergangsmetallverbindungen genommen werden. Durch die Zahl und Art der
Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine
beeinflusst werden. So ist es möglich, die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich
verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, zu modifizieren.
Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden
20 Polymerkette Einfluss nehmen können, lässt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der
entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R^1 bis R^5 bzw. R^{1A} -
 R^{13A} kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen
und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten.

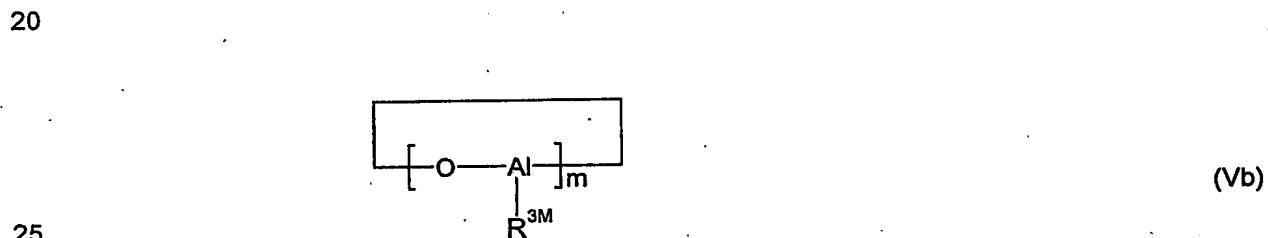
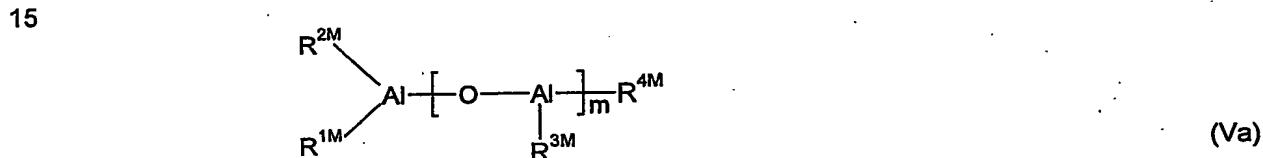
25 Besonders wirkungsvoll ist das erfindungsgemäße Verfahren beim Einsatz unverbrückter
Metallocenkatalysatoren der allgemeinen Formel (1b) mit Zirkonium als Übergangsmetall.
Insbesondere Bis(1-Methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid basierte
Katalysatorsysteme sind zur Herstellung hochmolekularer Polymerprodukte mit geringer
30 Schmelze-Masse-Fließrate (MFR) geeignet, neigen allerdings besonders stark zur Bildung von
Feinteilchen und Brocken in Gasphasenwirbelschichtreaktoren, insbesondere beim Anfahren des
Reaktors. Die Kombination des Anfahrens unter Bildung von Produkten mit hoher MFR als auch
mit erhöhter Temperatur liefert hier besonders gute Ergebnisse. Es sei aber betont, dass eine
Temperaturerhöhung das Anfahren zwar bei vielen Metallocenkatalysatoren weiter verbessert,
erfindungsgemäß aber nicht notwendig ist.

35 Die Organoübergangsmetallverbindungen A) sind für sich teilweise nur wenig
polymerisationsaktiv und werden daher mit einer aktivierenden Verbindung, in Kontakt gebracht
um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Aus diesem Grund enthält das
Katalysatorsystem optional als Komponente C) eine oder mehrere aktivierende Verbindungen.

5 Geeignete Verbindungen C), die in der Lage sind, durch Reaktion mit der Organoübergangsmetallverbindung, bevorzugt einem Metallocen, diese in eine katalytisch aktive, bzw. aktiveren Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Alumininoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation.

Die Menge der zu verwendenden aktivierenden Verbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Metallkomplex A) zu aktivierender Verbindung C) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, mindestens ein Aluminoxan als aktivierende Verbindung einzusetzen. Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxane der allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb)



30 wobei R^{1M}-R^{4M} unabhängig voneinander eine C₁-C₆-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Isobutylgruppe und m für eine ganze Zahl von 1 bis 40, bevorzugt 4 bis 25 steht.

Eine insbesondere geeignetes Aluminoxan ist Methylaluminoxan (MAO).

35 Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxane erfolgt üblicherweise durch kontrollierte Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium, insbesondere Trimethylaluminium, mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxane als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxane können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen,

üblicherweise mit Aluminiumalkylen vorliegen. Als Komponente C) geeignete Alumininoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Aluminioxane der allgemeinen Formeln (Va)

5 oder (Vb) auch modifizierte Aluminioxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder durch Wasserstoffatome, Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy-, oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Organoübergangsmetallverbindungen A) und die

10 Aluminioxane in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminioxanen einschließlich noch enthaltenem Aluminiumalkyl, und dem Übergangsmetall aus dem Metallocenkomplex A) im Bereich von 1:1 bis 2000:1, bevorzugt von 10:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 400:1, liegt.

15 Eine weitere Art von geeigneter aktivierender Komponente C) sind die sogenannten Hydroxyaluminioxane. Diese können beispielsweise durch Zugabe von 0,5 bis 1,2 Äquivalenten Wasser, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalenten Wasser pro Äquivalent Aluminium einer Alkylaluminiumverbindung, insbesondere Triisobutylaluminium, bei niedrigen Temperaturen, üblicherweise unter 0°C hergestellt werden. Derartige Verbindungen und ihre Verwendung in der 20 Olefinpolymerisation sind beispielsweise in der WO 00/24787 beschrieben. Das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus dem Hydroxyaluminoxan und dem Übergangsmetall aus Metallocenkomplex A) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 100:1, bevorzugt von 10:1 bis 50:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 40:1.

25 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



bevorzugt, in der

30 M^{2D} ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl,

35 Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkyrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Insbesondere sind als Komponente C) Borane und Boroxine geeignet, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran oder Trimethylboroxin. Besonders bevorzugt werden Borane eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII), in der X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

5

Geeignete Verbindungen C) werden bevorzugt aus der Reaktion von Aluminium oder Borverbindungen der Formel (XII) mit Wasser, Alkoholen, Phenolderivaten, Thiophenolderivaten oder Anilinderivaten dargestellt, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbibiphenyl. Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (XII) mit Broenstedtsäuren sind insbesondere Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbibiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbibiphenyl Hydrat.

10

15

In weiteren geeigneten Aluminium und Bor-Verbindungen der Formel (XII) ist R^{1D} eine OH Gruppe, wie beispielsweise in Boronsäuren und Borinsäuren, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(C_6F_5)_2BOH$, zu nennen sind.

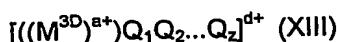
20

25

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als aktivierende Verbindungen C) eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

30

Als ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XIII)



geeignet, in denen

35

M^{3D} ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-

Atome im Alkylrest, C₃–C₁₀–Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁–C₁₀–Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁–C₂₈–Alkoxy, C₆–C₁₅–Aryloxy, Silyl– oder Mercaptylgruppen

5 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
 z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
 d der Differenz a – z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

10 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'–Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht-koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

15 Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer 20 dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, oder optional einer Base, bevorzugt einer organischen stickstoffhaltigen Base, wie zum Beispiel einem Amin, einem Anilinderivat oder einem Stickstoffheterocyclus hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt 25 werden.

30 Ionische Verbindungen mit Brönsted–Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönsted–Säure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N–Dimethylanilinium, N,N–Dimethyl–cylohexylammonium und N,N–Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

35 Auch Verbindungen mit anionischen Borheterocyclen, wie sie in der WO 9736937 beschrieben sind, eignen sich als Komponente C), insbesondere Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole.

40 Bevorzugte ionische Verbindungen C) enthalten Borate, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind N,N–Dimethylaniliniumtetrakis–(pentafluorophenyl)–borat und insbesondere N,N–Dimethyl–cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem

5 Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.

Weitere geeignete aktivierende Verbindungen C) sind in der WO 00/31090 aufgeführt.

10 Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente und besonders bevorzugt 1 bis 2 Äquivalente bezogen auf den Biscyclopentadienylkomplex A).

15 Geeignete aktivierende Verbindungen C) sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis-(pentafluorophenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise die in der WO 99/06414 offenbart.

20 Es können auch Gemische aller zuvor genannten aktivierenden Verbindungen C) eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran oder ein Boroxin.

25 Vorzugsweise werden sowohl die Biscyclopentadienylkomplexe A) als auch die aktivierende Verbindungen C) in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xyole, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan oder Mischungen von diesen bevorzugt sind.

30 Des weiteren besteht die Möglichkeit eine aktivierende Verbindung C) einzusetzen, welche gleichzeitig als Träger verwendet werden kann. Derartige Systeme werden beispielsweise aus einem mit Zirkoniumalkoxid behandelten anorganischem Oxid und anschliessender Chlorierung z.B. mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Die Darstellung derartiger Systeme ist beispielsweise in der WO 01/41920 beschrieben.

35 Damit die Organoübergangsmetallverbindungen A) und ggf. die aktivierenden Verbindungen C) bei Polymerisationsverfahren in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, und erfindungsgemäß auch bevorzugt, diese in Form eines Feststoffs einzusetzen, d.h. sie auf einen festen Träger B) aufzubringen. Die

Organoobergangsmetallverbindungen A) werden daher optional auf einem organischen oder anorganischen Träger B) immobilisiert und in geträgerter Form in den Gasphasenwirbelschichtreaktor kontinuierlich oder diskontinuierlich eindosiert. Dadurch können beispielsweise Reaktorablagerungen weiter unterdrückt oder vermieden und die

5 Polymermorphologie gesteuert werden.

Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend ein Metallocen gemäß Formel (Ib) und mindestens eine aktivierende Verbindung C), welches zusätzlich eine Trägerkomponente B) enthält.

10 Um ein solches geträgeretes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem A) mit einem Träger B) umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Träger B), Organoübergangsmetallkomplex A) und der aktivierenden Verbindung C) beliebig. Der Organoübergangsmetallkomplex A) und die aktivierende Verbindung

15 C) können unabhängig voneinander, z.B. nacheinander oder gleichzeitig fixiert werden. So kann zuerst der Träger B) mit der oder den aktivierenden Verbindungen C) in Kontakt gebracht werden oder auch zuerst das Kontaktieren des Trägers B) mit dem Organoübergangsmetallkomplex A) erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Organoübergangsmetallkomplex A) mit einer oder mehreren aktivierenden Verbindungen C) vor der Durchmischung mit dem Träger B) ist möglich.

20 In einer möglichen Ausführungsform kann der Organoübergangsmetallkomplex A) auch in Anwesenheit des Trägers B) hergestellt werden.

Die Immobilisierung wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Nach den einzelnen Verfahrensschritten

25 kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen und getrocknet werden. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgereten Katalysators ist möglich.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgereten Katalysatorsystems wird mindestens

30 einer der Organoübergangsmetallkomplex A) in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Träger B) vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerete Organoübergangsmetallkomplex-Katalysatorsystem getrocknet,

35 um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerete Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die aktivierende Verbindung C) auf dem Träger B) zu erzeugen und anschließend diese

geträgte Verbindung mit dem Organoübergangsmetallkomplex A) in Kontakt zu bringen. Diese zweite Variante ist besonders vorteilhaft bei den bevorzugt eingesetzten unverbrückten Metallocenkomplexen.

- 5 Als Träger B) werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die beliebige organische oder anorganische Feststoffe sein können. Geeignete anorganische Träger sind Metalloxide der Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silizium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen.
- 10 Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, CaO, AlPO₄, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃ oder Mischungen davon. Als organische Träger werden feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin oder polar funktionalisiertes Polymer) eingesetzt.
- 15 Die verwendeten Träger weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und einen mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,4 und 3,5 ml/g und einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders
- 20 bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 550 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 ml/g und einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 bis 150, insbesondere 30-120 µm.

- 25 Die Träger können vor dem Einsatz einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bei 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt.
- 30 Alternativ können anorganische Träger bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Bevorzugt ist eine Calcinerung für eine Zeitdauer von 3 bis 24 Stunden bei Temperaturen von 250°C bis 1000°C und insbesondere von 400°C bis 700°C. Gleichzeitiges Überleiten von Luft oder Inertgas oder Anlegen von Vakuum ist möglich.
- 35 Beim Erhitzen geben die anorganische Träger zunächst Wasser ab, d.h. es erfolgt eine Trocknung. Beim weiteren Erhitzen, dem eigentlichen Calcineren, wandeln sich die Metallhydroxide unter Abspaltung von Hydroxylgruppen und interstitiellen Anionen in die Metalloxide um, wobei auch in den calcinierten anorganischen Trägern weiterhin OH-Gruppen oder interstitielle Anionen wie Carbonat enthalten sein können. Ein Maß hierfür ist der Glühverlust.

Dieser ist der Gewichtsverlust, den eine Probe erleidet, die in zwei Schritten zunächst für 30 min bei 200 °C in einem Trockenschränk und dann für 1 Stunde bei 950 °C in einem Muffelofen erhitzt wird.

- 5 Als anorganische Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate und Hydrotalcite eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kieselgel, da sich aus diesem Material Partikel herstellen lassen, die in ihrer Größe und Struktur als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind. Besonders bewährt haben sich dabei sprühgetrocknete Kieselgele, bei denen es sich um
- 10 sphärische Agglomerate aus kleineren granulären Partikel, den sogenannten Primärpartikeln, handelt. Die Kieselgele können dabei vor ihrer Verwendung wie oben beschrieben getrocknet und/oder calciniert werden.

Die anorganischen Träger, insbesondere Kieselgele, werden in der Regel als feinteilige Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 5 bis 200 µm, vorzugsweise von 10 bis 150 µm, besonders bevorzugt von 15 bis 100 µm und insbesondere von 20 bis 70 µm eingesetzt und weisen üblicherweise Porenvolumina von 0,1 bis 10 cm³/g, bevorzugt von 0,2 bis 5 cm³/g, und spezifische Oberflächen von 30 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 50 bis 800 und insbesondere von 100 bis 600 m²/g, am meisten bevorzugt von 240 bis 450 m²/g auf. Metallocene werden dabei bevorzugt in einer Menge aufgebracht, dass die Konzentration der Metallocene im fertigen Katalysatorsystem 5 bis 200 µmol, bevorzugt 10 bis 100 µmol und besonders bevorzugt 20 bis 70 µmol pro g Träger beträgt.

- 25 Die anorganischen Träger können auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH₄SiF₆ oder anderen Fluorierungsmitteln zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die Stickstoff-, Fluor- oder Schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

- 30 Als organische Träger eignen sich beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol, die vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch polar funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, oder Polytetrafluoroethylen eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der
- 35 Katalysatorkomponenten fixiert werden kann. Hierbei sind insbesondere Copolymere von Ethylen und Acrylester, Acrolein oder Vinylacetat zu nennen.

Eine weitere Art der Vorbehandlung ist die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung, wobei die Vorpolymerisation des geträgerten Katalysatorsystems

bevorzugt ist. Die Vorpolymerisation kann dabei in einer dem Gasphasenwirbelschichtreaktor vorgelagerten Vorpolymerisationsanlage kontinuierlich erfolgen. Auch eine vom Reaktorbetrieb unabhängige diskontinuierliche Vorpolymerisation ist möglich. Die Vorpolymerisation kann hierbei in der Gasphase, in Suspension oder im Monomeren (bulk) erfolgen.

5

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen mit besonders bevorzugten Ausführungsformen weiter erläutert. Es sei darauf hingewiesen, dass die in den Beispielen jeweils eingesetzte Trägerung und die jeweilige Polymerisation auch in anderer Art und Weise kombinierbar sind.

10

Beispiele

Ein Gasphasenwirbelschicht-Reaktor wurde unter Einsatz von Metallocenkatalysatoren angefahren. Dem Reaktor ist ein Kreisgaszyklon (KGZ) nachgeschaltet, der die aus dem Reaktor ausgetragenen Feinteilchen aus dem Kreisgas abscheidet. Bei allen Katalysatoren der folgenden Beispiele handelt es sich um auf Silicagel geträgertes Bis(1-Methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid/MAO. Im Dauerbetrieb sollte jeweils ein LLDPE-Produkt mit einer Dichte von etwa 0,922 g/cm³ und einer Schmelze-Masse-Fließrate MFR(190°C/2,16kg) von unter 4 g/10 min, bestimmt nach ISO 1133 hergestellt werden. Als Comonomer wurde Hex-1-en eingesetzt.

15

Beispiel 1

a) Herstellung des geträgerten Katalysators

20 4 kg Silicagel (Grace Davison XPO2107, Partikeldurchmesser ca. 70 µm) wurde sechs Stunden bei 600 °C kalziniert, anschließend in 20 l Toluol suspendiert und auf 10 °C abgekühlt. 9,61 l Methylaluminoxan (MAO, Albemarle, 30 % auf Toluol) wurden langsam unter Rühren hinzugegeben, wobei die Temperatur unter 12 °C gehalten wurde. Weitere 1,2 l Toluol wurden hinzugefügt und die Temperatur des Kolbens auf 25 °C erhöht. Die Silicagel/MAO Suspension wurde abfiltriert, neu suspendiert in 30 l Toluol, für 15 min gerührt und nochmals filtriert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch zwei mal wiederholt.

25 Das feuchte Silicagel/MAO wurde in 20 l Toluol bei 25 °C suspendiert. 48,8 g Bis(1-Methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid wurde in 0,75 l Toluol gelöst und unter Rühren zu der 30 Silicagel/MAO Suspension gegeben. Nach der Zugabe wurde noch 2 h weiter gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert, wieder suspendiert in 20 l Toluol, wieder abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet, so dass ein freifließendes Katalysatorpulver erhalten wurde.

Der Katalysator wies 24,3 Gew.% flüchtige Substanzen; eine Schüttdichte von 453,3 g/l und eine Elementarzusammensetzung von 10,5 Gew.% Aluminium, 25,5 Gew.% Silizium und 0,13 Gew.% Zirkonium auf.

5 b) Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einem Reaktor mit einem Ausstoß von 50 kg/h an Polyethylen durchgeführt. Wie sich der Tabelle 1 entnehmen lässt, wurde der Reaktor während einer Anfahrphase über einen Zeitraum von 15 Stunden mit gegenüber den Produktionsbedingungen 10 erhöhtem MFR angefahren, indem zu Beginn mit einem gegenüber dem Dauerbetrieb erhöhten Verhältnis der Flüsse von Wasserstoff zu Ethylen gefahren wurde. Es wurde mit einem Polymerisationprodukt mit MFR (190°C/2,16 kg) von über 15 g/10 min begonnen und über einen Zeitraum von etwa 15 h auf den gewünschten Wert von unter 4 g/10 min abgesenkt.

15 Zusätzlich wurde anfänglich die Reaktortemperatur bei 97 °C eingestellt und nach dem Starten der Polymerisationsreaktion (ca. 2 h) auf die Betriebstemperatur von 95 °C abgesenkt.

20 Die Anfahrphase und der nachfolgende Produktionsbetrieb zeigten einen stabilen Verlauf mit geringem Austrag aus dem Kreigaszzyklon. Die Bildung von Brocken konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 1

Zeit h	Reaktordruck bar	Reaktortemp. °C	Kreisgas Nm ³ /h	Stickstoff Vol%	Ethen Vol%	Hexan Vol%	Hexen Vol%	H2 zum Reaktor l/h	Ethen zum Reaktor kg/h	Hexen zum Reaktor kg/h	Abgas Reaktor kg/h	Katalysator g/h	Feingut g/h	Brocken g/h	MFR g/10 min	Dichte g/cm ³	Schüttgewicht g/l
0	20,0	97,1	300	38,8	58,2	2,33	1,40	29,8	10,1	1,10	15,00	12,57	8				
1	20,1	97,1	300	38,3	58,2	2,76	1,52	29,8	8,7	0,92	14,89	6,58					
2	20,0	96,2	300	42,6	53,8	2,87	1,53	29,8	8,2	0,88	12,06	5,68					
3	20,0	95,4	300	43,9	52,6	2,82	1,46	29,8	15,0	0,93	10,02	6,28	3				
4	20,0	95,2	300	43,9	52,8	2,62	1,28	29,8	16,2	1,33	10,01	6,58					
5	20,0	95,1	300	45,4	51,5	2,47	1,22	29,8	18,6	1,82	10,00	6,88					
6	20,0	95,1	300	46,0	51,0	2,39	1,26	29,8	21,6	2,24	10,00	7,18	1				

	Zeit	Reaktordruck	Reaktortemp.	Kreisgas	Stickstoff	Ethen	Hexan	Hexen	H2 zum Reaktor	Ethen zum Reaktor	Hexen zum Reaktor	Abgas Reaktor	Katalysator	Feingut	Brocken	g/10 min	MFR	Dichte	Schüttgewicht
5	h	bar	°C	Bm ³ /h	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	l/h	kg/h	kg/h	kg/h	g/h	g/3h	g/h	g/cm ³	g/l		
10	7	20,0	95,1	300	46,1	50,9	2,37	1,31	29,8	24,9	2,52	9,99	7,78			15,60	0,9202	465	
15	8	20,0	95,0	307	45,8	51,1	2,39	1,34	29,8	26,8	2,72	10,00	7,78						
20	9	20,0	95,0	327	45,2	51,6	2,42	1,39	29,8	28,7	3,12	9,68	8,08	2		11,10	0,9224	450	
25	10	20,0	95,0	347	45,2	51,4	2,45	1,46	29,8	26,2	2,88	6,54	8,08						
30	11	20,0	95,0	367	46,7	49,9	2,50	1,44	29,8	26,4	2,90	5,98	8,68			9,72	0,9202	480	
35	12	20,0	95,0	380	46,9	49,7	2,52	1,44	29,8	28,2	3,10	5,99	8,68	8					
40	13	20,0	95,1	380	46,1	50,5	2,52	1,47	29,8	29,7	3,27	5,99	9,27			8,60	0,9201	485	
45	14	20,0	95,0	380	44,9	51,7	2,48	1,52	29,8	32,3	3,54	5,97	9,27						
50	15	20,0	95,1	380	43,6	52,9	2,44	1,58	29,8	34,6	3,79	5,98	9,87	13		7,59	0,9199	496	
55	16	20,0	95,1	380	42,4	54,1	2,41	1,61	29,8	36,1	3,94	6,00	10,17						
60	17	20,0	95,1	380	41,4	55,2	2,42	1,60	29,8	37,8	4,15	5,98	10,47			5,72	0,9196	499	
65	18	20,0	95,0	380	40,8	55,8	2,43	1,64	29,8	38,2	4,20	6,00	10,77	25					
70	19	20,0	95,1	380	40,9	55,7	2,44	1,65	29,8	39,0	4,29	6,01	11,07			5,34	0,9191	495	
75	20	20,0	95,0	380	41,2	55,4	2,44	1,65	29,8	39,1	4,30	5,99	11,67						
80	21	20,0	95,0	380	41,7	54,9	2,47	1,63	29,8	39,5	4,35	6,00	11,97	23		4,55	0,9192	502	
85	22	20,0	95,0	380	42,3	54,3	2,51	1,60	29,8	40,2	4,42	6,01	12,27						
90	23	20,0	95,0	380	43,0	53,6	2,54	1,57	29,8	41,0	4,51	5,99	13,46			4,31	0,9191	506	
95	24	20,0	95,0	380	44,7	52,0	2,52	1,52	29,8	40,4	4,44	6,01	14,06	40					
100	25	20,0	95,0	380	46,2	50,5	2,54	1,46	29,8	41,2	4,53	6,01	14,66			4,40	0,9192	440	
105	26	20,0	95,0	380	46,8	50,0	2,48	1,45	29,0	40,7	4,48	6,01	14,66						
110	27	20,0	95,0	380	46,7	50,1	2,50	1,45	27,8	41,4	4,60	6,01	14,36	46		4,49	0,9191	504	
115	28	20,0	95,0	380	46,3	50,5	2,47	1,51	27,8	41,6	4,98	5,98	14,66						
120	29	20,0	95,0	380	45,8	50,8	2,47	1,55	27,8	42,5	5,09	5,99	14,66			4,10	0,9191	504	
125	30	20,0	95,0	380	45,1	51,4	2,47	1,60	27,8	44,4	5,30	5,99	14,66	48					
130	31	20,0	95,0	380	44,1	52,4	2,47	1,61	27,8	45,2	5,41	5,98	14,36			3,85	0,9186	497	
135	32	20,0	95,0	380	43,3	53,2	2,44	1,66	27,8	46,1	5,52	6,03	14,66						
140	33	20,0	95,0	380	42,4	54,0	2,47	1,67	27,8	46,6	5,56	5,95	14,66	55		3,59	0,9188	512	
145	34	20,0	95,0	380	41,9	54,4	2,45	1,70	27,8	46,9	5,62	5,95	14,36						
150	35	20,0	95,0	380	41,4	54,9	2,47	1,72	27,8	47,9	5,75	5,98	14,66			3,43	0,9187	510	
155	36	20,0	95,0	380	41,1	55,3	2,48	1,73	27,8	48,2	5,77	5,99	14,66	51					

Zeit	Reaktordruck	Reaktortemp.	Kreisgas	Sauerstoff	Ethen	Hexan	Hexen	H ₂ zum Reaktor	Ethen zum Reaktor	Abgas Reaktor	Katalysator	Fingut	Brocken	MFR	Dichte	Schüttgewicht
h	bar	°C	Bm ³ /h	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	l/h	kg/h	kg/h	g/h	g/3h	g/h	g/10 min	g/cm ³	g/l
5																
37	20,0	95,0	380	40,8	55,5	2,48	1,74	27,8	47,8	5,74	6,01	14,36		3,18	0,9187	514
10																
38	20,0	95,0	380	40,8	55,6	2,51	1,74	27,8	48,7	5,84	5,98	14,66				
15																
39	20,0	95,0	380	40,8	55,5	2,48	1,75	29,6	48,4	5,80	5,98	14,66	57	3,27	0,9187	506

15 Vergleichsbeispiel 1

a) Herstellung des geträgerten Katalysators

105,4 g Bis(1-Methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid wurden in 6,4 l Methylaluminoxan (MAO, Albemarle, 30 % auf Toluol) gelöst und für eine Stunde bei 20 Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter rühren langsam zu 4,5 kg Silicagel (Ineos ES70X), das zuvor sechs Stunden bei 600 °C kalziniert worden war, gegeben, wobei die Temperatur unter 40 °C gehalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe der wurden 0,5 l Toluol 25 zum Spülen des die MAO-Bis(1-Methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid-Lösung enthaltenden Kolbens hinzugefügt. Der Katalysator wurde im Vakuum getrocknet, so dass ein freifließendes Pulver erhalten wurde.

Der Katalysator wies 31 Gew.% flüchtige Substanzen und eine Elementarzusammensetzung von 8,3 Gew.% Aluminium und 0,21 Gew.% Zirkonium auf.

30 b) Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einem Reaktor mit einem Ausstoß von 6,5 kg/h an Polyethylen durchgeführt. Wie sich der Tabelle 2 entnehmen lässt, wurde in dem Reaktor von Beginn an ein 35 Polymerisationsprodukt mit einem MFR (190°C/2,16 kg) von unter 4 g/10 min hergestellt, indem dem Reaktor im Verhältnis zum Ethylen ein gegenüber Beispiel 1 deutlich geringerer Wasserstofffluss zugeführt wurde.

Bereits nach einer Stunde Betrieb zeigten sich Brocken im Reaktor, die schließlich nach etwa 21 Stunden zur Abschaltung des Reaktors führten, da der Produktaustrag blockiert war.

Tabelle 2

	Zeit h	Reaktordruck bar	Reaktortemp. °C	Kreisgas Nm ³ /h	Stickstoff Vol%	Ethen Vol%	Hexan Vol%	Hexen Vol%	H2 zum Reaktor l/h	Ethen zum Reaktor kg/h	Hexen zum Reaktor g/h	Abgas Reaktor kg/h	Katalysator g/h	Feingut aus KGZ g/3h	Brocken g/h	MFR g/10 min	Dichte g/cm ³	Schlüttgewicht g/l
0	20,0	95,0	38	41,9	54,8	2,97	1,37	0,49	1,1	105,5	1,2	1,03						
1	20,0	95,0	38	41,2	55,2	3,18	1,41	0,49	1,1	102,1	1,2	0,95	6					
2	20,0	95,0	38	41,2	55,3	3,08	1,42	0,49	1,1	96,8	1,2	0,95						
3	20,0	95,0	38	41,6	55,0	3,01	1,41	0,49	1,1	94,8	1,2	0,95						
4	20,0	94,9	38	41,2	55,4	2,98	1,39	0,49	1,2	97,2	1,2	0,27	6					
5	20,0	95,0	38	39,5	57,1	3,00	1,43	0,49	1,1	91,1	1,2	0,11						
6	20,0	95,0	38	39,9	56,7	3,00	1,43	0,49	0,9	83,8	1,2	0,11						
7	20,0	95,1	38	42,2	54,5	2,98	1,41	0,49	0,8	81,4	1,2	0,71	5					
8	20,0	95,0	38	45,8	51,1	3,00	1,35	0,49	1,1	92,9	1,2	0,95						
9	20,0	95,1	38	45,2	51,6	3,01	1,31	0,49	1,5	112,5	1,2	1,01						
10	20,0	95,1	38	42,9	54,0	2,96	1,29	0,49	1,8	134,6	1,2	1,05	2					
11	20,0	95,1	38	41,1	55,8	2,96	1,28	0,49	2,1	158,2	1,2	1,11	15					
12	20,0	95,1	38	40,8	56,1	2,96	1,24	0,49	2,4	188,9	1,2	1,18	6					
13	20,0	95,1	38	41,1	55,8	3,00	1,22	0,49	2,8	225,5	1,2	1,16	1	9				
14	20,0	95,1	38	41,7	55,1	3,01	1,25	0,49	3,1	281,3	1,2	1,16	6					
15	20,0	95,1	39	42,0	54,9	2,94	1,30	0,49	3,4	309,6	1,2	1,18	8					
16	20,0	95,1	41	42,0	54,8	2,97	1,32	0,49	3,7	323,4	1,2	1,24	10	8				
17	20,0	95,1	41	42,3	54,5	2,98	1,30	0,49	4,1	341,5	1,2	1,24		8				
18	20,0	95,2	41	42,3	54,5	2,95	1,28	0,49	4,3	357,4	1,1	1,34			11	2,58	0,9211	384
19	19,9	95,3	41	43,9	53,0	2,94	1,23	0,49	5,0	420,1	0,8	1,37	68	15				
20	20,1	95,1	41	42,4	54,5	2,92	1,24	0,49	4,5	469,1	0,7	0,86	38	12	1,94	0,9210	408	
21	18,8	83,9	34	43,8	51,7	2,92	1,38	0,13	1,3	162,9	1,9							
22	1,2	60,6	3	38,0	13,8	3,10	1,29			0,0	0,4							
23		60,0		2,33	0,03	4,21	1,64			0,0								

Beispiel 2**a) Herstellung des geträgerten Katalysators**

5 4 kg Silicagel (Grace Davison XPO2107) wurde sechs Stunden bei 600 °C kalziniert, anschließend in 20 l Toluol suspendiert und auf 10 °C abgekühlt. 9,61 l Methylaluminoxan (MAO, Albemarle, 30 % auf Toluol) wurden langsam unter Rühren hinzugegeben, wobei die Temperatur unter 12 °C gehalten wurde. Weitere 1,2 l Toluol wurden hinzugefügt und die Temperatur des Kolbens auf 25 °C erhöht. Die Silicagel/MAO Suspension wurde abfiltriert, neu 10 suspendiert in 30 l Toluol, für 15 min gerührt und nochmals filtriert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch zwei mal wiederholt.

Das feuchte Silicagel/MAO wurde in 20 l Toluol bei 25 °C suspendiert. 48,8 g Bis(1-Methyl-3-butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid wurde in 0,75 l Toluol gelöst und unter Rühren zu der 15 Silicagel/MAO Suspension gegeben. Nach der Zugabe wurde noch 2 h weiter gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert, wieder suspendiert in 20 l Toluol, wieder abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet, so dass ein freifließendes Katalysatorpulver erhalten wurde.

20 Der Katalysator wies 24,3 Gew.% flüchtige Substanzen; eine Schüttdichte von 453,3 g/l und eine Elementarzusammensetzung von 10,5 Gew.% Aluminium, 25,5 Gew.% Silizium und 0,13 Gew.% Zirkonium auf.

b) Polymerisation

25 Die Polymerisation wurde in einem Reaktor mit einem Ausstoß von 50 kg/h an Polyethylen durchgeführt. Wie sich der Tabelle 3 entnehmen lässt, wurde der Reaktor während einer Anfahrphase über einen Zeitraum von 25 Stunden mit gegenüber den Produktionsbedingungen erhöhtem MFR angefahren, indem mit einem hohen Anteil an Wasserstoff begonnen wurde. Es wurde mit einem Polymerisationprodukt mit MFR (190°C/2,16 kg) von über 8 g/10 min begonnen 30 und über einen Zeitraum von etwa 25 h auf den gewünschten Wert von unter 4 g/10 min abgesenkt.

Zusätzlich wurde anfänglich die Reaktortemperatur bei 97 °C eingestellt und nach dem Starten der Polymerisationsreaktion (ca. 2 h) auf die Betriebstemperatur von 95 °C abgesenkt.

35 Die Anfahrphase und der nachfolgende Produktionsbetrieb zeigten einen stabilen Verlauf mit geringer Bildung von Feinteilchen. Die Bildung von Brocken konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 3

	Zeit h	Reaktordruck bar	Reaktortemp. °C	Kreisgas Nm ³ /h	Stickstoff Vol%	Ethen Vol%	Hexan Vol%	H ₂ zum Reaktor Vol%	Ethen zum Reaktor kg/h	Hexan zum Reaktor g/h	Abgas Reaktor kg/h	Katalysator g/h	Feingut aus KGZ g/3h	Brocken g/h	MFR g/10 min	Dichte g/cm ³	Schüttgewicht g/l
5																	
10	0	20,0	97,1	300,	40,0	56,8	2,76	1,64	29,8	14,4	0,70	15,00	12,57				
15	1	20,0	96,9	300,	35,7	61,4	2,56	1,55	29,8	11,8	0,62	13,48	5,98	3			
20	2	20,0	95,9	311,	37,4	59,9	2,47	1,40	29,8	15,2	1,04	10,18	5,68				
25	3	20,0	95,2	320,	38,1	59,3	2,43	1,36	29,8	19,3	1,74	10,00	5,98				
30	4	20,0	95,2	320,	39,6	57,8	2,47	1,36	29,8	23,9	2,07	10,01	6,58	2			
35	5	20,0	95,1	329,	41,0	56,4	2,44	1,36	29,8	26,8	2,65	10,00	7,18				
40	6	20,0	95,1	340,	42,5	54,9	2,37	1,47	29,8	29,5	3,22	9,87	7,78				
45	7	20,0	95,0	354,	44,4	53,0	2,25	1,51	29,8	27,5	3,03	6,30	8,98	1	8,69		458
50	8	20,0	95,1	371,	47,1	50,5	2,21	1,49	29,8	32,4	3,56	5,97	9,57				
55	9	20,0	95,1	380,	46,5	51,2	2,04	1,52	29,8	36,1	3,94	5,98	9,87		8,8	0,9227	470
60	10	20,0	95,1	380,	44,9	52,8	1,92	1,58	29,8	38,4	4,17	5,98	10,17	5			
65	11	20,0	95,1	380,	43,6	54,2	1,86	1,64	29,8	42,0	4,62	5,98	10,77		7,3	0,9223	485
70	12	20,0	95,0	380,	42,6	55,1	1,87	1,70	29,8	42,9	4,73	5,98	11,07				
75	13	20,0	95,1	380,	42,0	55,7	1,89	1,72	29,8	45,1	4,93	5,99	11,37	13	3,1	0,9221	490
80	14	20,0	95,0	380,	41,7	55,9	1,92	1,76	29,8	45,5	5,01	5,99	11,37				
85	15	20,0	95,1	380,	42,2	55,4	1,92	1,77	34,4	45,6	5,01	5,99	11,37		5,6	0,9205	500
90	16	20,0	95,0	380,	42,7	54,8	1,94	1,77	38,4	47,5	5,24	5,99	11,37	20			
95	17	20,0	95,0	380,	42,8	54,7	1,94	1,77	35,4	46,7	5,14	5,99	11,67		5,1	0,9203	504
100	18	20,0	95,1	380,	43,0	54,6	1,99	1,76	33,4	46,9	5,17	5,99	12,27				
105	19	20,0	95,0	380,	43,1	54,4	2,02	1,76	33,3	47,6	5,25	5,99	12,27	5	6,4	0,9194	501
110	20	20,0	95,0	380,	43,2	54,3	1,99	1,75	33,3	47,9	5,27	5,99	12,27				
115	21	20,0	94,9	380,	43,2	54,3	2,02	1,74	29,9	46,4	5,12	5,98	12,27		6,3	0,9201	509
120	22	20,0	95,1	380,	43,2	54,3	2,01	1,79	29,4	46,8	5,14	5,99	12,27	16			
125	23	20,0	95,0	380,	43,2	54,3	2,02	1,77	29,7	47,8	5,27	6,01	11,97		5,84	0,9183	500
130	24	20,0	95,0	380,	43,2	54,4	1,98	1,76	29,4	46,7	5,14	6,01	11,37				
135	25	20,0	95,0	380,	43,2	54,4	1,96	1,68	28,8	45,6	5,02	5,99	11,67	27	4,42	0,9194	502
140	26	20,0	95,0	380,	43,2	54,3	1,93	1,65	28,7	45,4	5,00	6,00	11,67				
145	27	20,0	95,0	380,	43,3	54,2	2,00	1,67	29,0	45,9	5,05	6,01	11,67		3,94	0,9195	497
150	28	20,0	95,0	380,	43,2	54,3	2,02	1,66	28,7	45,4	5,00	6,00	11,67	39	7		

Zeit h	Reaktordruck bar	Reaktortemp. °C	Kreisgas Nm ³ /h	Stickstoff Vol%	Ethen Vol%	Hexan Vol%	Hexen Vol%	H2 zum Reaktor l/h	Ethen zum Reaktor kg/h	Hexen zum Reaktor kg/h	Abgas Reaktor kg/h	Katalysator g/h	Fingut aus KGZ g/3h	Brocken g/h	MFR g/10 min	Dichte g/cm ³	Schüttgewicht g/l
29	20,0	95,0	380,	43,2	54,3	2,04	1,65	28,9	45,8	5,04	6,03	11,67			3,92	0,9181	495
30	20,0	95,0	380,	43,1	54,3	2,07	1,67	28,7	45,5	5,00	5,98	11,67					
31	20,0	95,0	380,	43,1	54,4	1,98	1,70	28,6	45,4	5,00	5,96	11,67	50		3,79	0,9193	501
32	20,0	95,0	380,	43,4	54,0	1,98	1,67	28,8	45,7	5,03	5,99	11,97					
33	20,0	95,0	380,	43,5	54,0	1,94	1,69	28,6	45,3	4,99	5,99	11,67			3,71	0,9192	501
34	20,0	95,0	380,	43,2	54,3	1,87	1,65	29,4	46,7	5,15	5,99	11,67	66				
35	20,0	95,0	380,	42,9	54,7	1,90	1,65	29,4	46,7	5,14	6,00	11,67			3,75	0,9186	492
36	20,0	95,0	380,	42,6	54,9	1,94	1,60	29,3	46,6	5,14	6,00	11,67					
37	20,0	95,0	380,	42,3	55,2	2,07	1,65	29,2	46,7	5,14	6,01	11,67	76		3,68	0,9187	497

20 Beispiel 3

a) Herstellung des geträgerten Katalysators

4 kg Silicagel (Grace Davison XPO2408, Partikeldurchmesser ca. 45 µm) wurde sechs Stunden

25 bei 600 °C kalziniert, anschließend in 20 l Toluol suspendiert und auf 10 °C abgekühlt. 9,61 l
Methylaluminoxan (MAO, Albemarle, 30 % auf Toluol) wurden langsam unter Rühren
hinzugegeben, wobei die Temperatur unter 12 °C gehalten wurde. Weitere 1,2 l Toluol wurden
hinzugefügt und die Temperatur des Kolbens auf 25 °C erhöht. Die Silicagel/MAO Suspension
wurde abfiltriert, neu suspendiert in 30 l Toluol, für 15 min gerührt und nochmals filtriert. Dieser
30 Reinigungsschritt wurde noch zwei mal wiederholt.

Das feuchte Silicagel/MAO wurde in 20 l Toluol bei 25 °C suspendiert. 60,5 g Bis(1-Methyl-3-
butyl-cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid wurde in 0,75 l Toluol gelöst und unter Rühren zu der
Silicagel/MAO Suspension gegeben. Nach der Zugabe wurde noch 2 h weiter gerührt. Die
35 Suspension wurde abfiltriert, wieder suspendiert in 20 l Toluol, wieder abfiltriert und im Vakuum
bei 50 °C getrocknet, so dass ein freifließendes Katalysatorpulver erhalten wurde.

Der Katalysator wies 5,3 Gew.% flüchtige Substanzen; eine Schüttdichte von 343,2 g/l und eine Elementarzusammensetzung von 12,6 Gew.% Aluminium, 31 Gew.% Silizium und 0,24 Gew.% Zirkonium auf.

5 b) Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einem Reaktor mit einem Ausstoß von 50 kg/h an Polyethylen durchgeführt. Wie sich der Tabelle 4 entnehmen lässt, wurde der Reaktor während einer Anfahrphase über einen Zeitraum von 15 Stunden mit gegenüber den Produktionsbedingungen erhöhtem MFR angefahren, indem mit einem hohen Anteil an Wasserstoff begonnen wurde. Es wurde mit einem Polymerisationprodukt mit MFR (190°C/2,16 kg) von über 15 g/10 min begonnen und über einen Zeitraum von etwa 15 h auf den gewünschten Wert von unter 4 g/10 min abgesenkt.

10 15 Zusätzlich wurde anfänglich die Reaktortemperatur bei 97 °C eingestellt und nach dem Starten der Polymerisationsreaktion (ca. 2 h) auf die Betriebstemperatur von 95 °C abgesenkt.

Die Anfahrphase und der nachfolgende Produktionsbetrieb zeigten einen stabilen Verlauf mit geringer Bildung von Feinteilchen. Die Bildung von Brocken konnte nicht beobachtet werden.

20

Tabelle 4

	Zeit	Reaktordruck	Reaktortemp.	Kreisgas	Stickstoff	Ethen	Hexan	Hexen	H2 zum Reaktor	Ethen zum Reaktor	Hexen zum Reaktor	Abgas Reaktor	Katalysator	Feingut aus KGZ	Brocken	MFR	Dichte	Schüttgewicht
	h	bar	°C	Bm ³ /h	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	l/h	kg/h	kg/h	kg/h	g/h	g/3h	g/h	g/10 min	g/cm ³	g/l
0	20,0	95,6	340,0	51,3	45,4	2,39	1,29	29,8	29,2	3,21	9,99	8,15						
1	20,0	95,6	343,7	52,1	44,6	2,40	1,30	29,8	29,2	3,22	9,34	8,83	3	8,08	0,9203	463		
2	20,0	95,4	363,0	54,8	41,9	2,46	1,23	29,8	25,2	2,77	6,10	9,51	15					
3	20,0	95,5	378,5	58,1	38,5	2,55	1,14	29,8	26,6	2,92	5,99	10,19		7,99	0,9206	473		
4	20,0	95,5	380,0	59,1	37,5	2,54	1,06	29,8	27,8	3,06	5,98	10,87						
5	20,0	95,5	380,0	58,9	37,6	2,51	1,06	29,8	29,5	3,25	5,99	10,87	3	7,58	0,9203	491		
6	20,0	95,5	380,0	58,5	38,1	2,47	1,09	29,8	30,1	3,31	6,01	10,87						
7	20,0	95,6	380,0	58,1	38,4	2,46	1,11	29,8	31,0	3,41	6,01	11,10	4	6,93	0,9206	500		
8	20,0	95,5	380,0	57,7	38,9	2,46	1,13	29,8	32,4	3,55	6,01	11,55	4					

Zeit h	Reaktordruck bar	Reaktortemp. °C	Kreisgas Nm ³ /h	Stickstoff Vol%	Ethen Vol%	Hexan Vol%	Hexen Vol%	H2 zum Reaktor l/h	Elthen zum Reaktor kg/h	Hexen zum Reaktor kg/h	Abgas Reaktor kg/h	Fertigut aus KGZ g/3h	Brocken g/h	MFR g/10 min	Dichte g/cm ³	Schüttgewicht g/l	
9	20,0	95,5	380,0	57,4	39,2	2,46	1,14	29,8	33,0	3,63	6,01	11,78			0,9198	507	
10	20,0	95,5	380,0	57,0	39,5	2,46	1,15	22,7	32,6	3,55	6,01	12,46					
11	20,0	95,6	380,0	56,9	39,6	2,48	1,16	23,0	34,1	3,71	6,02	12,46	5	1	5,12	0,9196	490
12	20,0	95,6	380,0	56,8	39,8	2,49	1,16	23,7	35,2	3,83	5,97	13,36					
13	20,0	95,5	380,0	56,9	39,7	2,48	1,16	24,0	35,6	3,88	6,01	13,59			4,49	0,9191	500
14	20,0	95,5	380,0	57,0	39,6	2,48	1,15	24,3	36,0	3,93	5,97	13,59	18	1			
15	20,0	95,5	380,0	57,1	39,6	2,49	1,14	24,4	36,2	3,95	6,01	13,59			3,83	0,9187	518
16	20,0	95,5	380,0	57,5	39,2	2,52	1,13	24,0	35,6	3,88	6,01	13,59					
17	20,0	95,5	380,0	57,8	38,9	2,53	1,13	24,0	35,6	3,88	6,02	14,27	29		3,65	0,9190	513
18	20,0	95,5	380,0	57,9	38,8	2,54	1,12	25,0	37,0	4,03	5,96	14,72					
19	20,0	95,5	380,0	58,1	38,5	2,52	1,12	25,2	37,3	4,06	5,98	14,95			3,75	0,9191	516
20	20,0	95,5	380,0	58,3	38,3	2,48	1,12	25,6	37,9	4,13	5,99	14,95	73				
21	20,0	95,5	380,0	58,2	38,4	2,46	1,13	26,0	38,5	4,19	6,01	15,40			3,71	0,9188	517
22	20,0	95,6	380,0	58,2	38,4	2,46	1,14	26,6	39,3	4,29	5,99	15,63					
23	20,0	95,5	380,0	57,9	38,6	2,47	1,13	27,2	40,3	4,39	5,98	16,08	58		3,69	0,9186	510

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor unter Verwendung eines Katalysators enthaltend eine Organoübergangsmetallverbindung, wobei das hergestellte Polyolefin eine Schmelze-Masse-Fließrate nach ISO 1133 bei 2,16 kg und 5 190°C von weniger als 4 g/10 min aufweisen, gekennzeichnet durch eine Anfahrphase, in der für eine Übergangszeit ein Polyolefin mit einer erhöhten Schmelze-Masse-Fließrate von über 4 g/10 min hergestellt wird.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anfahrphase 30 min bis 30 h, insbesondere 2 h bis 20 h andauert.

15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze-Masse-Fließrate in der Anfahrphase zunächst über 4,5 g/10 min beträgt und stetig auf den Wert unter 4 g/10 min abgesenkt wird.

20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest vor der Anfahrphase die Temperatur um mindestens 1 °C gegenüber der Temperatur im Dauerbetrieb erhöht wird.

25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur um 1,5 bis 4 °C erhöht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die 25 Temperatur während des Dauerbetriebs des Reaktors in einem Bereich liegt, der von einer oberen Umhüllenden der Gleichung I

$$T_{RH} = 170 + \frac{6d'}{0,84 - d'}$$

30 und einer unteren Umhüllenden der Gleichung II

$$T_{RN} = 173 + \frac{7,3d'}{0,837 - d'}$$

35 begrenzt wird, worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

T_{RH} höchste Reaktionstemperatur in °C

T_{RN} niedrigste Reaktionstemperatur in °C

d' Betrag der Dichte d des herzustellenden Polymerisats

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze-Masse Fließrate über die Wasserstoffkonzentration im Reaktor geregelt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze-Masse Fließrate über den Monomerpartialdruck im Reaktor geregelt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 10 Polyolefin ein Ethylenhomopolymer oder -copolymer ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die OrganoÜbergangsmetalverbindung ein Metallocen ist.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallocen Bis-(1-methyl-3-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid oder Bisindenylzirkoniumdichlorid ist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als aktivierende Verbindung ein Alkylaluminoxan eingesetzt wird.

20

25

30

35

40

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit hohen Molekulargewichten in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor in Gegenwart einer Organoübergangsmetallverbindung

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit hohen Molekulargewichten in einem Gasphasenwirbelschichtreaktor in Gegenwart eines Katalysators enthaltend eine Organoübergangsmetallverbindung, wobei die hergestellten Polyolefine eine Schmelze-Masse-Fließrate nach ISO 1133 bei 2,16 kg und 190°C von weniger als 4 g/10 min aufweisen.

10 Fließrate nach ISO 1133 bei 2,16 kg und 190°C von weniger als 4 g/10 min aufweisen. Erfindungsgemäß ist eine Anfahrphase vorgesehen, in der für eine Übergangszeit ein Polyolefin mit einer erhöhten Schmelze-Masse-Fließrate von über 4 g/10 min hergestellt wird. Hierdurch ist auch beim Einsatz von auf Organoübergangsmetallverbindungen basierenden Katalysatoren, insbesondere Metallocenkatalysatoren, und Produkten mit hohem Molekulargewicht ein störungsfreies Anfahren des Reaktors auch bei Polymerprodukten, die eine Schmelze-Masse-Fließrate von unter 4 g/10 min aufweisen, gewährleistet.

15

20

25

30

35

40